

MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

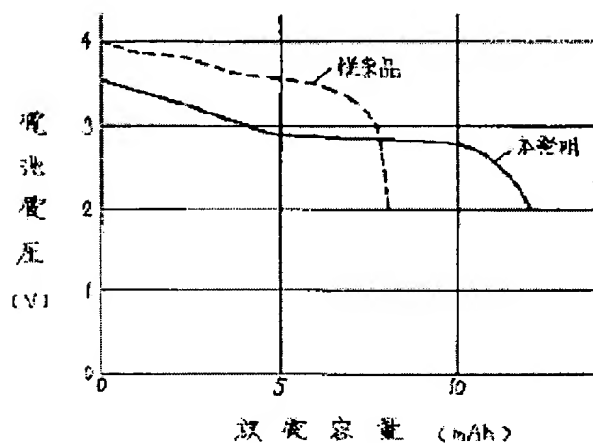
Patent number: JP5242889
Publication date: 1993-09-21
Inventor: KITAGAWA MASAKI; others: 03
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
 - international: H01M4/58; H01M4/04
 - european:
Application number: JP19920040906 19920227
Priority number(s):

Abstract of JP5242889

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte battery so as to obtain a battery excellent in electric discharging characteristic in the non-aqueous electrolyte battery using the positive electrode active material obtained by improving a manufacturing process.

CONSTITUTION: Composite oxide including lithium and manganese, particularly, oxide represented by a composition formula: Li_xMnO_2 (wherein $x=1$) is mixed with MnOOH and LiOH as starting materials in atomic ratio of 1:1 of Mn:Li, followed by baking at temperatures ranging from 400 deg.C to 600 deg.C in the inert gas atmosphere where an oxygen concentration in inert gas becomes 0.5% or lower.

Consequently, a non-aqueous electrolyte secondary battery using the resultant positive electrode active material is excellent in electric discharging characteristic.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-242889

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58
4/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-40906

(22)出願日 平成4年(1992)2月27日

(71)出願人 000005321

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 北川 雅規

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 守田 彰克

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

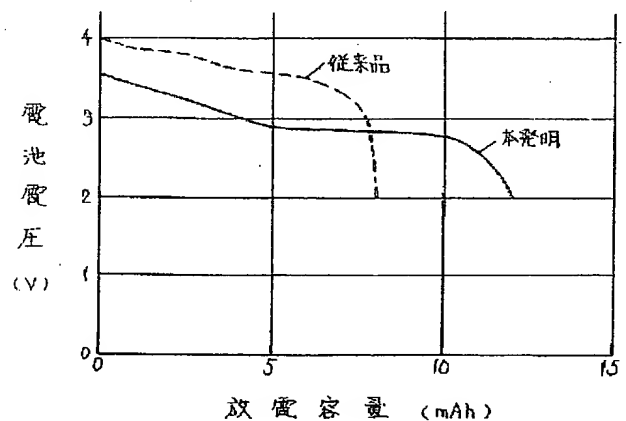
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法

(57)【要約】

【目的】 非水電解液電池の正極活物質の製造方法であり、製造工程を改善することにより得られた正極活物質を用いた非水電解液電池において、放電特性の優れた電池を提供するものである。

【構成】 リチウムとマンガンからなる複合酸化物、特に Li_xMnO_2 ($x \approx 1$) の組成式を有する酸化物を、出発物質として MnOOH と LiOH を用いて Mn と Li の原子比が1:1になるように混合し、不活性ガス中の酸素濃度が0.5%以下になるような不活性ガス雰囲気中で、400℃～600℃の温度で焼成した。これにより得た正極活物質を用いた非水電解液二次電池は、放電特性の優れた電池とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】式 Li_xMnO_2 ($x \approx 1$) で表わされる組成を有するリチウムとマンガンの複合酸化物からなる非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法であり、

(a) マンガン源となる出発物質が $MnOOH$ であり、

(b) リチウム源となる出発物質が $LiOH$ であり、これらの原材料をほぼ等モル含む割合で混合した後に焼成する工程を有し、その焼成処理が(c) 不活性ガス雰囲気中で、(d) 400°C 以上 600°C 以下の温度範囲で行なわれる非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】上記両出発物質を式 Li_xMnO_2 で表わされる組成において、 $0.9 < x < 1.1$ となるよう混合する請求項1に記載の非水電解液電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】不活性ガスは窒素、ヘリウムまたはアルゴンであり、不活性ガス中に含まれる酸素が、0.5%以下である請求項1に記載の非水電解液電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】焼成処理が温度 400°C 以上 600°C 以下で5時間以上焼成するものである請求項1に記載の非水電解液電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池における正極活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】特に最近、 Li 含有複合酸化物(一般式 $LiMO_2$ または LiM_2O_4 但し M は遷移元素)を正極活物質とし、負極に炭素材を用いた電池系が、高エネルギー密度のリチウム二次電池として注目を集めている。この電池系の特徴は、正負極ともにインターカレーション反応を利用しているところにある。特に、負極に金属 Li を用いていないので、デンドライト状 Li の析出による電極間の短絡等もなく安全性が期待でき、急速充電も期待できるものである。

【0004】そこで、このような非水電解液二次電池用の Li 含有正極活物質として、幾つかの材料が提案されてきた。特に層状構造を有する Li 含有複合酸化物である $LiMO_2$ やスピネル構造を有する Li 含有複合酸化物である LiM_2O_4 は、有望な正極活物質材料と言われている。なかでも、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ は盛んに研究されている。従来、 $LiMO_2$ または LiM_2O_4 の一般的な製造方法には、 M の(水)酸化

物または M の塩(炭酸塩または硝酸塩)と、リチウムの塩(炭酸塩、硝酸塩または水酸化物)とを混合し、空気雰囲気下、 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成する方法(方法1)がある。

【0005】また、 $LiMO_2$ で示される Li 含有複合酸化物を、一般式 $M(NO_3)_2$ で示される硝酸塩の水溶液と、水酸化リチウムの水溶液とをあらかじめ M とリチウムをほぼ等モル含む割合で混合し、乾燥後 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することにより得る方法(方法2)がある。さらに Li_2MO_3 と MO を等モル含む割合で混合し、不活性ガス雰囲気下で $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより $LiMO_2$ を得る方法(方法3)もある。

【0006】また、これらの製造方法以外に、遷移金属酸化物または遷移金属硫化物を n -ブチルリチウム含有のヘキサン溶液またはヨウ化リチウム含有のアセトニトリル溶液中で反応させることにより、 Li 含有酸化物または Li 含有硫化物を得る方法(方法4)もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記の一般的な製造方法(方法1)は、層状構造を有する $LiCoO_2$ またはスピネル構造を有する $LiMn_2O_4$ の製造に用いられる。

【0008】また、層状構造を有する $LiNiO_2$ の製造には、一般的に方法2が用いられる。これらを非水電解液二次電池用正極活物質として用いた場合、良好な充放電特性が得られる。しかしながら、 Co や Ni は資源として限度があり、高価であるため、電池を製造する際コストが高くなり不利である。一方、 $LiMn_2O_4$ は資源として豊富で安価な Mn を用いているため、その点は有利であるが、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ に比べて理論容量は約半分になるため、高エネルギー密度を必要とする電池に用いるのは不利となる。

【0009】そこで、資源的に豊富で安価な Mn を用い、理論容量も $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ とほぼ同等である $LiMnO_2$ の製造を、方法3のように行った場合、層状構造を有する $LiMnO_2$ が得られる。しかしながら、このようにして製造した $LiMnO_2$ を非水電解液二次電池用正極活物質として用いた場合、良好な充放電特性が得られない。

【0010】また、方法4を用いて製造した Li 含有酸化物または Li 含有硫化物は、水と反応して含有した Li が遊離するため、極板を製造する際に水は使用できなくなる。また、極板を加工する際にも、極板を貯蔵する際にも、水分管理が必要となり、極板製造上の困難さや工程の複雑さの観点から実用的ではない。

【0011】本発明は、上記のような課題を解決するため、資源的に豊富で安価な Mn を用い、理論容量も $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ とほぼ同等である $LiMnO_2$ の製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

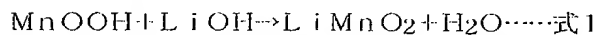
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、 Li 含有酸化物である式 $LiMnO_2$ で表わされる物質を、出発物質（原材料）として $MnOOH$ と $LiOH$ をほぼ等モル含む割合で混合した後に、不活性ガス雰囲気中で $400^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 以下の温度範囲で3時間以上焼成することにより得たものである。さらに好ましくは、式 Li_xMnO_2 の x が $0.9 < x < 1.1$ となるように $MnOOH$ と $LiOH$ とを混合する。また、不活性ガスは窒素、ヘリウムまたはアルゴンとし、この不活性ガス中に含まれる酸素濃度が 0.5% 以下であり、焼成処理は温度が $400^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 以下で、3時間以上焼成するというものである。

【0013】以上のようにして得た $LiMnO_2$ の特徴は、水と反応して結晶格子中に取り込まれた Li を放出するといったことはなく、水に安定であり、また負極に炭素材を用いた有機電解液二次電池の正極活物質として用いた場合、放電容量の大きな電池を供給するものである。

【0014】

【作用】上記製造方法によれば、出発物質（原材料）として $MnOOH$ と $LiOH$ を用いることにより、上記の条件下で焼成した場合、下記の（式1）に示すような脱水反応が進行する。

【0015】



このようにして得た $LiMnO_2$ は、理論容量も $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ とほぼ同等であり、非水電解液二次電池用正極活物質として用いた場合、良好な充放電特性が得られる。また、このようにして得られた $LiMnO_2$ は、水と反応し Li が遊離することもない。そのため極板製造上の困難さや工程の複雑さの観点からも実用的である。

【0016】これは、出発原材料として $MnOOH$ と $LiOH$ を用いることにより、脱水反応が容易に進行してこのような $LiMnO_2$ が得られたと考えられる。

【0017】

【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例について説明する。

【0018】（実施例1）本実施例においては、 Li 含有 Mn 酸化物である式 $LiMnO_2$ で表わされる組成をもった非水電解液二次電池用正極活物質の製造を行った。

【0019】まず、原材料として $MnOOH$ と $LiOH$ を用いて、 Li と Mn の原子比が $1:1$ となるように混合する。これを窒素雰囲気下、 $500^{\circ}C$ の温度で5時間焼成した。

【0020】本実施例により製造した正極活物質と従来例（方法1）により製造した正極活物質を用いて非水電解液二次電池を構成し、それらの電池特性を比較した。

【0021】図1は本発明の実施例に用いたコイン形電池の縦断面図である。図1において、正極1は活物質に導電材である炭素粉末を活物質に対して $5wt\%$ 、結着材であるポリ四フッ化エチレン樹脂粉末を活物質に対して $7wt\%$ 混合し、これを正極ケース2の内側にスポット溶接で固定したチタンネット3上にプレス成型したものである。

【0022】また、負極4は炭素質材料、（ここではピッチ系球状黒鉛を用いた）の粉末に結着材であるポリアクリル酸系樹脂粉末を炭素質材料に対して $5wt\%$ 混合したもので、封口板5の内側にスポット溶接で固定したステンレスネット6にプレス成型したものである。そして、これら正、負極の間にポリプロピレン製セパレータ7を配し、適量の電解液8を注入すると共にポリプロピレン製のガasket9を介してケース2で封口板5を密封し、直径 $20mm$ 、高さ $1.6mm$ の完成電池とした。また、電解液には1モルの過塩素酸リチウムを炭酸プロピレンと炭酸エチレンとの混合溶媒1リットル中に溶かしたものをを用いた。なお、本実施例においては、主に正極活物質の特性を評価するために、予め負極容量を大きくしたものをを用いた。

【0023】図2中の破線で示した曲線は、従来例（方法1）により製造した $LiMnO_2$ を正極活物質に用いた電池における $2mA$ の定電流充放電を充電終止電圧 $4.1V$ 、放電終止電圧 $2.0V$ に設定して行った時の1サイクル目の放電電圧特性である。この電池の場合、放電容量は $8.2mAh$ であった。一方、本発明により製造した $LiMnO_2$ を正極活物質に用いた電池の放電電圧特性は、図2の実線で示すように放電容量は $12.2mAh$ となり従来例よりも 50% 近く大きくなった。これは、焼成前に原材料を混合した時点では Li と Mn の原子比は $1:1$ になっているが、焼成時に Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量に違いを生じ、本発明により製造した正極活物質の方が多かったためと考えられる。

【0024】（実施例2）そこで、 Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量を多くするために出発物質である $MnOOH$ と $LiOH$ の混合比を変えることにより、正極活物質である Li_xMnO_2 中の x の値を変化させて製造した。まず、 $MnOOH$ と $LiOH$ を x が $0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5$ となるように混合し、窒素雰囲気下、 $500^{\circ}C$ の温度で5時間焼成した。それぞれの条件で製造した正極活物質を用いて非水電解液二次電池を構成し、それらの電池特性を比較した。実施例1に示した条件で、充放電試験を行ったときのそれぞれの x に対する放電容量を図3に示す。 x が 0.5 のとき放電容量は $5.1mAh$ となり、 x が1まではその値が大きくなるにつれて放電容量は大きくなった。しかしながら、 x が 1.2 よりも大きくなると若干ながら放電容量は小さく

5

なった。このことから、正極活物質である Li_xMnO_2 中の x の値を $0.9 < x < 1.1$ となるように MnOOH と LiOH を混合することが望ましい。これは、 x が大きくなるにつれて Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量が多くなり、そのことが充放電時に動き得る Li 量の増加につながり、放電容量が大きくなったと考えられる。しかし、 x が1よりも大きくなった場合は、 Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量以上に Li が存在しているため、放電容量は大きくなり、逆に過剰の Li が不純物として混入することになり、放電容量は小さくなったと考えられる。

【0025】（実施例3）また、正極活物質である Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量が1になるためには、不活性ガス雰囲気中で焼成する必要がある。そこで、不活性ガスに含まれる酸素量の検討を行った。

【0026】まず、出発物質である MnOOH と LiOH を、 Li と Mn の原子比が1:1となるように混合したものをそれぞれ窒素中に含まれる酸素が5%、2%、10%、0.5%、0.1%となるように混合したガス雰囲気中で、500℃の温度で5時間焼成した。それぞれの条件で製造した正極活物質を用いて非水電解液二次電池を構成し、それらの電池特性を比較した。すなわち実施例1と同様の充放電試験を行ったときのそれぞれの酸素濃度に対する放電容量を図4に示す。酸素濃度が0.5%以下では、放電容量は12mAh以上を示したが、酸素濃度が大きくなるにつれて放電容量は小さくなった。このことから、酸素濃度が0.5%以下となるようなガス雰囲気中で焼成することが望ましい。これは、焼成時に酸素が存在した場合、一部の Mn イオンが3価から4価に酸化され、 Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量が減少したためと考えられる。

【0027】（実施例4）次に、正極活物質である LiMnO_2 の製造に伴う化学反応を進行させるには、熱を加える必要がある。そこで、焼成温度の違いによる放電容量特性の検討を行った。

【0028】まず、出発物質である MnOOH と LiOH を Li と Mn の原子比が1:1となるように混合したものを、窒素中に含まれる酸素濃度が、0.1%以下となるようにしたガス雰囲気中で、焼成温度をそれぞれ200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃として5時間焼成した。それぞれの条件で製造した正極活物質を用いて非水電解液二次電池を構成し、それらの電池特性を比較した。ここで、実施例1と同様の充放電試験を行ったときの焼成温度に対する放電容量を図5に示す。焼成温度が200℃のとき、放電容量は4.0mAhと小さな値を示したが、温度が高くなるにつれて放電容量は大きくなり、400℃から600℃の温度で焼成したときに放電容量は最大値を示し、さらに焼成温度を高くすると、放電容量は小さくなった。このことから、焼成温度が400℃以上600℃以

6

下の温度になるように焼成することが望ましい。これは、焼成温度が400℃以下の場合、 LiOH と MnOOH の脱水反応は、完全には進行せず、 Mn 酸化物の結晶格子中に取り込まれる Li 量が少なかったためと考えられる。また、焼成温度が700℃以上になると、他の結晶相に転移してしまうことに起因していると考えられる。

【0029】本発明の正極の製造方法により得た正極活物質を、スパイラル構造を有する円筒形電池に用いて試験した結果、先の実施例で用いたボタン形電池の結果とほとんど同じ効果が得られることがわかった。

【0030】なお、本実施例では電解液の溶質に過塩素酸リチウムを用いたが、他のリチウム含有塩、例えばホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどを用いてもよく、電解液の溶媒にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合溶媒の他、例えばエチレンカーボネートやブチレンカーボネートなどの炭酸エステル類、またテトラヒドロフランなどの炭酸エーテル類などの単独、または混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法により得られた Li 含有の正極活物質は、水に対して安定であり、水と反応することで結晶格子中に取り込まれた Li を放出することはない。このことは電池の製造上、有用なことである。またこの正極活物質を使用した非水電解液電池は、その放電容量が大きくなるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いたコイン形電池の縦断面図

【図2】本発明における製造方法により製造した正極活物質を使用して組み立てた電池と従来の製造方法により製造した正極活物質を使用して組み立てた電池との放電特性の比較を示す図

【図3】本発明の製造方法で LiOH と MnOOH の混合比を変化させることにより Li_xMnO_2 中の x を変化させたときの放電容量差を示した図

【図4】本発明の製造方法で窒素中に含まれる酸素濃度の違いによる放電容量の差を示した図

【図5】本発明の製造方法で焼成温度の違いによる放電容量の差を示した図

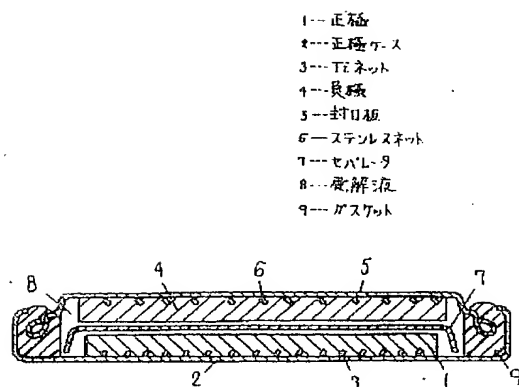
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極ケース
- 3 チタンネット
- 4 負極
- 5 封口板
- 6 ステンレスネット
- 7 セパレータ

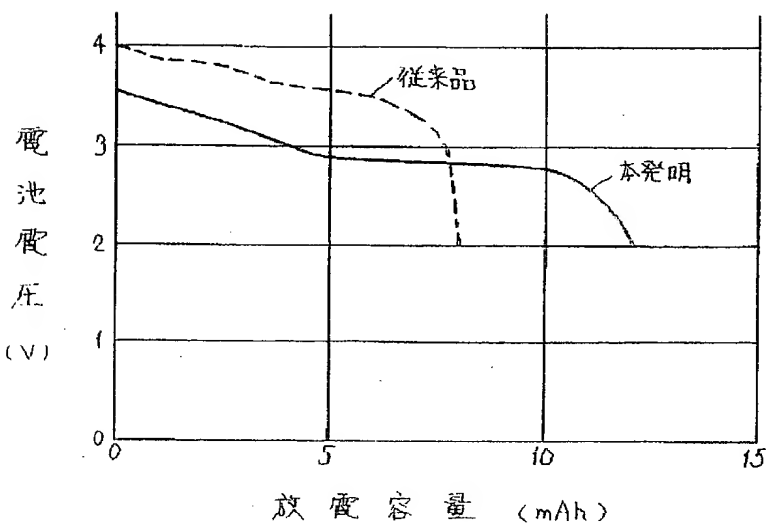
8 電解液

9 ガasket

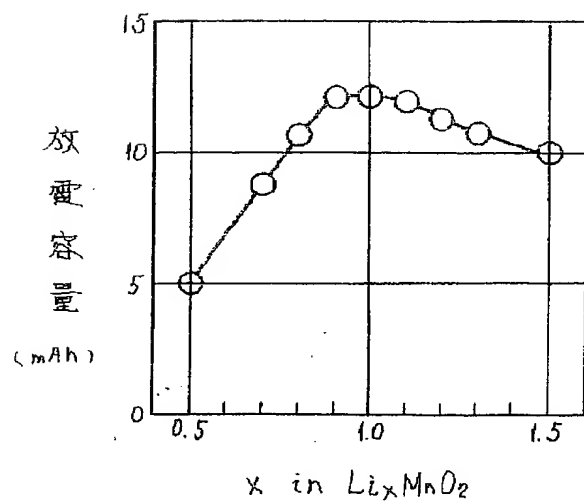
【図1】



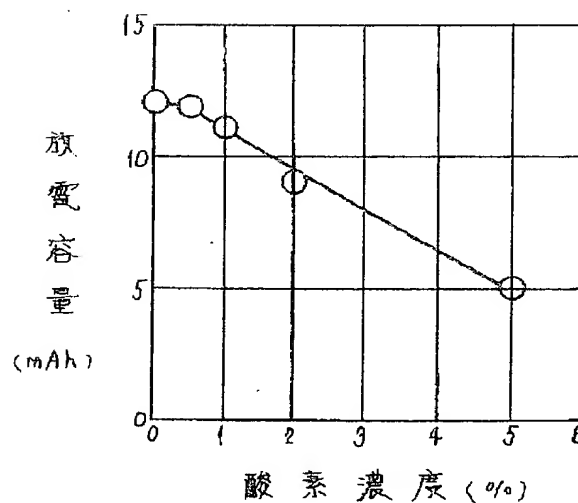
【図2】



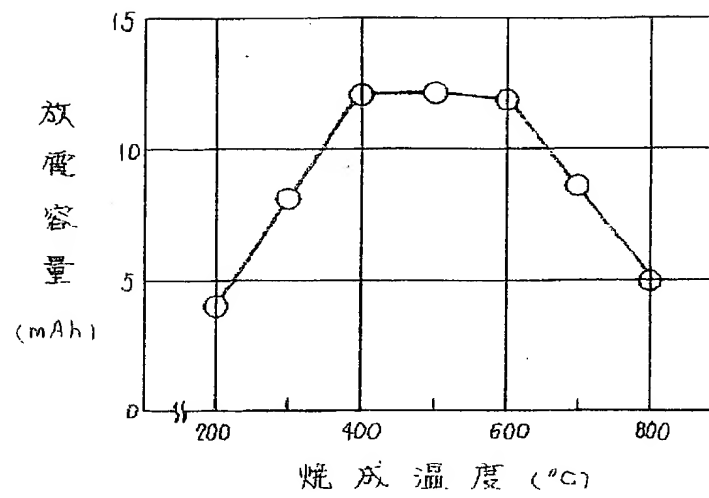
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 章
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内